

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the rare earth metal and/or its compound list as a catalyst in preparation of the aliphatic series oligo carbonate polyol according [ this invention ] to the ester exchange reaction of organic carbonate and aliphatic series polyol -- the [ of Mendeleev's element periodic table ] -- it is related with use of an III group metal and/or its compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] Oligo carbonate polyol is an important reserve product in preparation of plastic material, a coating, and adhesives. This reacts with isocyanate, epoxide (annular) ester, an acid, or an acid anhydride (the Germany patent application public presentation A-No. 1955902 specification, the Europe patent application public presentation A-No. 0343572 specification). Generally this A phosgene (for example, the Germany patent application public presentation A-1595446th, the United States patent A-No. 4533729 specification), A screw-chloro carbonate (for example, the Germany patent application public presentation A-No. 857948 specification), Carbonic acid diaryl (for example, the Germany patent application public presentation A-No. 1915908 specification), annular carbonate (for example, the Germany patent application public presentation A-No. 2523352 specification --) A U.S. Pat. No. 787632 specification, the Germany patent application public presentation A-No. 1495299 specification, or dialkyl carbonate It may be prepared from aliphatic series polyol by the reaction with for example, (the Germany patent application public presentation A-No. 2555805 specification, the Europe patent application public presentation A-No. 0343572 specification, and the Europe patent No. 0533275 specification).

[0003] When making aryl carbonate, such as diphenyl carbonate, react with aliphatic series polyols, such as 1,6-hexanediol, it is well-known that it is possible to attain suitable reaction inversion only by removing the alcoholic compound (for example, phenol) emitted during shift of the equilibrium of a reaction (for example, the Europe patent application public presentation A-No. 0533275 specification).

[0004] However, if alkyl carbonate (for example, dimethyl carbonate) is used Alkali metal or alkaline earth metal and those oxides, an alkoxide, Ester interchange catalysts, such as a carbonate, a borate, or a salt of an organic acid, are used frequently. for example, the United States patent A-No. 2210817 specification and this No. A-2843567 specification -- The Germany patent application public presentation A-No. 2523352 specification, this No. A-1495299 specification, the Europe patent application public presentation A-No. 0849303 specification, this No. A-0754714 specification, this No. A-0533275 specification, an international public presentation/[ 97th ] No. 03104 pamphlet.

[0005] furthermore, tin or an organic tin compound (for example, dibutyl tin, dibutyltin laurate, or dibutyl tin oxide (the Germany patent application public presentation A-2523352nd and the Europe patent application public presentation A-No. 0364052 specification --)) This No. A-0600417 specification, this No. A-0343572 specification, This No. A-0302712 specification and a titanium compound Use preferably for example, (titanium tetra-butylate, titanium tetraisopropylate, or a titanium dioxide) as an ester exchange reaction catalyst. (For example, the United States patent A-No. 2843567

specification, the Europe patent application public presentation A-No. 0849303 specification, this No. A-0343572 specification, this No. A-0424219 specification, this No. A-0754714 specification) .

[0006] However, an ester exchange reaction catalyst well-known in the field concerned for preparation of the aliphatic series oligo carbonate polyol by the reaction of alkyl carbonate and aliphatic series polyol has some disadvantageous profits.

[0007] For example, when strong bases, such as alkali metal, alkaline earth metal, or those alkoxides, were used and oligomerization arises, it is necessary to neutralize a product at another process process (for example, the Europe patent application public presentation A-No. 0533275 specification). On the other hand, when using Ti compound as a catalyst, especially, the discoloration (yellowing) which is not desirable during storage of the obtained product originates in existence of Ti (III) compound and it, and Ti (IV) compound contained in coincidence, and arises, or arises according to the complexing inclination of titanium.

[0008] The organic tin compound has been recognized as people's potential carcinogenic substance in recent years. Therefore, this is a component which remains in an oligo carbonate polyol by-product and which is not desirable, when compounds desirable now, such as dibutyltin oxide or dibutyltin laurate, are used as a catalyst.

[0009] Furthermore, in spite of having used all the catalysts conventionally, they were not able to fall reaction temperature. This reaction temperature is usually 150 degrees C - 230 degrees C, in order to avoid formation of a by-product like formation of the ether group which may be formed at an elevated temperature, or a vinyl group (the Europe patent application public presentation A-No. 0533275 specification, this No. A-0364052 specification). The end group which is not desirable as for the above acts as a chain terminator like [ in the case of the reaction of polyurethane and polyfunctional (Pori) isocyanate ] in the polymerization reaction which follows, the network consistency is reduced, and properties, such as the solvent-proof nature of a product or acid resistance, are reduced by it (for example, the Germany patent application public presentation A-No. 1915908 specification). On the other hand, although the quicker ester exchange reaction meant the increment in space / time amount yield (fall of container occupancy time amount), and improvement in the economical efficiency produced as a result, these were not able to be attained with the catalyst currently used conventionally.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, the purpose of this invention is offering the organic carbonate in preparation of aliphatic series oligo carbonate polyol especially dialkyl carbonate, and the suitable catalyst for the ester exchange reaction of aliphatic series polyol. Said catalyst does not show the above-mentioned disadvantageous profit from having higher activity.

[0011] being surprised -- the [ of a rare earth metal and/or Mendeleev's element periodic table ] -- organic [ of an III group metal ] and use of an inorganic compound showed that said purpose of this invention could be attained.

[0012]

[Means for Solving the Problem] the [ therefore, / of the element periodic table of a rare earth metal and Mendeleev excluding / this invention / a cerium, a cerium compound, and lanthanum hydroxide ] -- it is related with the use as an ester exchange reaction catalyst in preparation of the aliphatic series oligo carbonate polyol which has the molecular weight 500-5000 from aliphatic series polyol and organic carbonate of organic [ of an III group metal ] and/or an inorganic compound, a salt, and a complex.

[0013] the [ of the rare earth metal excluding / especially this invention / a cerium and/or an element periodic table ] -- the [ of desirable use of the salt of the organic acid of an III group metal and the rare earth metal except a cerium, and/or an element periodic table ] -- it is related with desirable use of the organometallic compound of an III group metal, and/or a complex.

[0014]

[Embodiment of the Invention] the [ of the rare earth metal this invention's except a cerium and lanthanum hydroxide and Mendeleev's element periodic table ] -- in use of organic [ of an III group metal ] and/or an inorganic compound, a salt, and a complex, the following compounds are used as an ester interchange catalyst.

- An organic acid and/or the salt of a base, - inorganic acid and/or the salt of a base, - oxide and/or a hydroxide, - organometallic compound, - organic, and/or an inorganic compound.

[0015] In use of this invention, organic [ of the scandium except lanthanum hydroxide, an yttrium, or a lanthanum ] and/or an inorganic compound, a salt, and/or a complex are used preferably. according to this invention -- the [ of a rare earth metal and the element periodic table ] -- the tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate) and/or the trifluoromethane sulfonate of an III group metal are also used preferably.

[0016] According to this invention, it is also possible to use the mixture of one or more sorts of catalysts.

[0017] The following compounds are mentioned as an example of the catalyst used by this invention. A scandium trifluoromethane sulfonate, an yttrium trifluoromethane sulfonate, A lanthanum trifluoromethane sulfonate, a praseodymium trifluoromethane sulfonate, A neodymium trifluoromethane sulfonate, a promethium trifluoromethane sulfonate, A samarium trifluoromethane sulfonate, an europium trifluoromethane sulfonate, A gadolinium trifluoromethane sulfonate, a terbium trifluoromethane sulfonate, A dysprosium trifluoromethane sulfonate, a holmium trifluoromethane sulfonate, An erbium trifluoromethane sulfonate, a thulium trifluoromethane sulfonate, An ytterbium trifluoromethane sulfonate, a lutetium trifluoromethane sulfonate, Scandium acetate, yttrium acetate, lanthanum acetate, praseodymium acetate, Neodymium acetate, promethium acetate, samarium acetate, europium acetate, Gadolinium acetate, terbium acetate, dysprosium acetate, holmium acetate, Erbium acetate, thulium acetate, ytterbium acetate, lutetium acetate, Scandium 2-ethylhexanoate, yttrium 2-ethylhexanoate, Lanthanum 2-ethylhexanoate, praseodymium 2-ethylhexanoate, Neodymium 2-ethylhexanoate, promethium 2-ethylhexanoate, Samarium 2-ethylhexanoate, europium 2-ethylhexanoate, Gadolinium 2-ethylhexanoate, terbium 2-ethylhexanoate, Dysprosium 2-ethylhexanoate, holmium 2-ethylhexanoate, Erbium 2-ethylhexanoate, thulium 2-ethylhexanoate, Ytterbium 2-ethylhexanoate, lutetium 2-ethylhexanoate, Scandium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Yttrium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Lanthanum tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Praseodymium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Neodymium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Promethium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Samarium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Europium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Gadolinium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Terbium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Dysprosium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Holmium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Erbium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), Thulium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), ytterbium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate), or lutetium tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptanedionate).

[0018] Even if the catalyst used by this invention is used with a solid gestalt, it may be used with a solution (for example, gestalt dissolved in one of the starting material).

[0019] Naturally it is possible not only use of each catalyst used by this invention but to use the mixture of two or more sorts of catalysts used by this invention.

[0020] 0.01 ppm - 10,000 ppm of 0.1 ppm - 5000 ppm of concentration of the catalysts used by this invention and/or those mixture are 1 ppm - 1000 ppm especially preferably preferably to the mass of the starting material used.

[0021] 40 degrees C - 250 degrees C of 60 degrees C - 230 degrees C of reaction temperature of the ester exchange reaction of the organic carbonate and aliphatic series polyol for preparation of the aliphatic series oligo carbonate polyol of molecular weight 500-5000 by use of this invention of a catalyst are 80 degrees C - 210 degrees C especially preferably preferably.

[0022]

PAT-NO: JP02003192783A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003192783 A  
TITLE: USE OF CATALYST IN MANUFACTURE OF ALIPHATIC OLIGOCARBONATE  
PUBN-DATE: July 9, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOFACKER, STEFFEN	N/A
GURTNER, CHRISTOPH	N/A
TILLACK, JOERG	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BAYER AG	N/A

APPL-NO: JP2002336209

APPL-DATE: November 20, 2002

PRIORITY-DATA: 200110156896 ( November 20, 2001)

INT-CL (IPC): C08G064/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide use of a catalyst having a high activity capable of achieving faster transesterification in the transesterification for manufacturing an aliphatic origocarbonate.

SOLUTION: The catalyst uses a salt and a complex of a rare earth metal and organic and/or inorganic compounds of the group III metals in the Mendeleev's element periodic law table except cerium, a cerium compound and a lanthanum hydroxide, as a catalyst for transesterification in the manufacture of an aliphatic origocarbonate having a molecular weight of 500-5,000 from

an  
aliphatic polyol and an organic carbonate.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-192783  
(P2003-192783A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 64/30

識別記号

F I  
C 0 8 G 64/30

ターミナル\* (参考)  
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-336209(P2002-336209)  
(22) 出願日 平成14年11月20日(2002.11.20)  
(31) 優先権主張番号 1 0 1 5 6 8 9 6-7  
(32) 優先日 平成13年11月20日(2001.11.20)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591063187  
バイエル アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国 レーフェルクゼン  
(番地なし)  
D-51368 Leverkusen, Ge  
rmany  
(72) 発明者 シュテッフェン・ホーフアッカー  
ドイツ連邦共和国35510ブッツバッハ、ア  
ン・デア・コッペルヴィーゼ13番  
(74) 代理人 100062144  
弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族オリゴカーボネートの調製における触媒の使用

(57) 【要約】

【課題】 脂肪族オリゴカーボネートを調製するための  
エステル交換反応において、より速いエステル交換反応  
を達成し得る高い活量を有する触媒の使用を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートか  
らの分子量500～5000を有する脂肪族オリゴカー  
ボネートの調製におけるエステル交換反応触媒として  
の、セリウム、セリウム化合物およびランタンヒドロキ  
シドを除く、希土類金属およびメンデレーエフの元素周  
期表の第III族金属の有機および／または無機化合物、  
塩および錯体の使用。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの分子量500～5000を有する脂肪族オリゴカーボネートの調製におけるエステル交換反応触媒としての、セリウム、セリウム化合物およびランタンヒドロキシドを除く、希土類金属およびメンデレーエフの元素周期表の第III族金属の有機および/または無機化合物、塩および錯体の使用。

【請求項2】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムを除く、希土類金属および元素周期表の第III族金属の有機酸および/または塩基の塩が使用される請求項1記載の使用。

【請求項3】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムおよびランタンヒドロキシドを除く、希土類金属および元素周期表の第III族金属の無機酸および/または塩基の塩が使用される請求項1記載の使用。

【請求項4】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムおよびランタンヒドロキシドを除く、希土類金属の酸化物および/または水酸化物が使用される請求項1記載の使用。

【請求項5】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムを除く、希土類金属および元素周期表の第III族金属の有機金属化合物が使用される請求項1記載の使用。

【請求項6】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムを除く、希土類金属および元素周期表の第III族金属の錯体が使用される請求項1記載の使用。

【請求項7】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、ランタンヒドロキシドを除く、金属スカンジウム、イットリウムまたはランタンの有機および無機化合物、塩および錯体が使用される請求項1記載の使用。

【請求項8】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウムおよびランタンヒドロキシドを除く、希土類金属の有機および無機化合物、塩および錯体が使用される請求項1記載の使用。

【請求項9】 脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒として、セリウム化合物を除く、希土類金属および元素周期表の第III族金属のトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオナート)お

よび/またはトリフルオロメタンスルホナートが使用される請求項1記載の使用。

【請求項10】 2種以上の触媒の混合物を更に使用する請求項1記載の使用。

【請求項11】 炭酸ジメチルおよび/または炭酸ジエチルおよび/または炭酸ジフェニルが有機カーボネートとして使用される請求項1記載の使用。

【請求項12】 炭酸ジメチルが使用される請求項11記載の使用。

【請求項13】 脂肪族ポリオールとして、ジオールおよび/またはトリオール、および/または脂肪族ジオールとラク톤の開環付加物が使用される請求項1記載の使用。

【請求項14】 脂肪族ジオールおよび/または脂肪族ジオールとε-カプロラク톤の開環付加物が使用される請求項13記載の使用。

【請求項15】 1,6-ヘキサンジオール、および/または1,6-ヘキサンジオールとε-カプロラク톤の開環付加物、および/またはこれらの混合物が使用される請求項14記載の使用。

【請求項16】 触媒濃度が、使用される出発物質の質量に対して0.01ppm～10,000ppmである請求項1記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機カーボネートと脂肪族ポリオールとのエステル交換反応による脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製における触媒としての、希土類金属および/またはその化合物並びにメンデレーエフの元素周期表の第III族金属および/またはその化合物の使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オリゴカーボネートポリオールは、例えば、プラスチック材料、塗料および接着剤の調製における重要な予備生成物である。これは、例えばイソシアネート、エポキシド(環状)エステル、酸または酸無水物と反応する(独国特許出願公開第A-1955902号明細書、欧州特許出願公開第A-0343572号明細書)。これは、一般に、ホスゲン(例えば、独国特許出願公開第A-159546、米国特許第A-4533729号明細書)、ビス-クロロ炭酸エステル(例えば、独国特許出願公開第A-857948号明細書)、炭酸ジアリール(例えば、独国特許出願公開第A-1915908号明細書)、環状カーボネート(例えば、独国特許出願公開第A-2523352号明細書、米国特許第787632号明細書、独国特許出願公開第A-1495299号明細書)またはジアルキルカーボネート(例えば、独国特許出願公開第A-2555805号明細書、欧州特許出願公開第A-0343572号明細書、欧州特許第053275号明細書)との反応により脂肪族ポリオールから調製され得る。

【0003】炭酸ジフェニルなどのアリールカーボネー

トを1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族ポリオールと反応させるときに、反応の平衡力の移行中に、放出されるアルコール性化合物（例えば、フェノール）を取り除くことによってのみ適当な反応転化を達成することが可能であることは公知である（例えば、欧州特許出願公開第A-0533275号明細書）。

【0004】しかし、アルキルカーボネート（例えば、炭酸ジメチル）を使用すると、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属およびそれらの酸化物、アルコキシド、炭酸塩、ホウ酸塩または有機酸の塩などのエステル交換触媒が頻繁に使用される（例えば、米国特許第A-2210817号明細書、同第A-2843567号明細書、独国特許出願公開第A-2523352号明細書、同第A-1495299号明細書、欧州特許出願公開第A-0849303号明細書、同第A-0754714号明細書、同第A-0533275号明細書、国際公開第97/03104号パンフレット）。

【0005】更に、錫または有機錫化合物（例えば、ジブチル錫、ジブチル錫ラウレートまたはジブチル錫オキサイド（独国特許出願公開第A-2523352、欧州特許出願公開第A-0364052号明細書、同第A-0600417号明細書、同第A-0343572号明細書、同第A-0302712号明細書））およびチタン化合物（例えば、チタニテトラブチラート、チタニテトライソプロピラートまたは二酸化チタン）をエステル交換反応触媒として好ましく使用する（例えば、米国特許第A-2843567号明細書、欧州特許出願公開第A-0849303号明細書、同第A-0343572号明細書、同第A-0424219号明細書、同第A-0754714号明細書）。

【0006】しかし、アルキルカーボネートと脂肪族ポリオールとの反応による脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製のための、当該分野で公知のエステル交換反応触媒は、幾つかの不利益がある。

【0007】例えば、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属またはそれらのアルコキシドなどの強塩基を使用すると、オリゴマー化が生じた時に、別のプロセス工程で生成物を中和する必要がある（例えば、欧州特許出願公開第A-0533275号明細書）。他方で、Ti化合物を触媒として使用する場合、得られた生成物の貯蔵中に望ましくない変色（黄変）が、特にTi(III)化合物の存在およびそれと同時に含まれるTi(IV)化合物とに起因して生じるか、および／またはチタンの錯体形成傾向によって生じる。

【0008】有機錫化合物は、近年、人の潜在的な発癌物質として認知されてきている。そのため、これは、ジブチルスズ酸化物またはジブチルスズラウレートなどの現在のところ好ましい化合物が触媒として使用される場合に、オリゴカーボネートポリオール副生物中に残存する望ましくない成分である。

【0009】更に、全ての触媒は従来使用されているにも関わらず、反応温度を低下できなかった。この反応温

度は、高温で形成され得るエーテル基またはビニル基の形成のような副生物の形成を避けるために、通常150℃～230℃である（欧州特許出願公開第A-0533275号明細書、同第A-0364052号明細書）。前記の望ましくない末端基は、例えば、ポリウレタンと多官能（ポリ）イソシアネートとの反応の場合のように、後続する重合反応において連鎖停止剤として作用して、そのネットワーク密度を低下させ、それによって生成物の耐溶媒性または耐酸性などの特性を低下させる（例えば、独国特許出願公開第A-1915908号明細書）。他方、より速いエステル交換反応は、空間／時間収率の増加（容器占有時間の低下）、およびその結果生じる経済性の向上を意味するが、これらは、従来使用されている触媒では達成できなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製における有機カーボネート、特にジアルキルカーボネートと脂肪族ポリオールのエステル交換反応のための好適な触媒を提供することである。前記触媒は、より高い活量を有することから、前述の不利益を示さない。

【0011】驚くことに、希土類金属および／またはメンデレーエフの元素周期表の第III族金属の有機および無機化合物の使用により、本発明の前記目的を達成できることが分かった。

【0012】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、セリウム、セリウム化合物およびランタンヒドロキシドを除く、希土類金属およびメンデレーエフの元素周期表の第III族金属の有機および／または無機化合物、塩および錯体の、脂肪族ポリオールと有機カーボネートからの分子量500～5000を有する脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製におけるエステル交換反応触媒としての使用に関する。

【0013】本発明は、特に、セリウムを除く希土類金属および／または元素周期表の第III族金属の有機酸の塩の好ましい使用、そしてセリウムを除く希土類金属および／または元素周期表の第III族金属の有機金属化合物および／または錯体の好ましい使用に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】セリウムおよびランタンヒドロキシドを除く、本発明の希土類金属およびメンデレーエフの元素周期表の第III族金属の有機および／または無機化合物、塩および錯体の使用において、以下の化合物がエステル交換触媒として使用される。

- －有機酸および／または塩基の塩、
- －無機酸および／または塩基の塩、
- －酸化物および／または水酸化物、
- －有機金属化合物、
- －有機および／または無機化合物。



【0015】本発明の使用では、ランタンヒドロキシドを除く、スカンジウム、イットリウムまたはランタンの有機および/または無機化合物、塩および/または錯体が好ましく使用される。本発明によれば、希土類金属および元素周期表の第III族金属のトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)および/またはトリフルオロメタンスルホナートも好ましく使用される。

【0016】本発明によれば、1種以上の触媒の混合物を使用することも可能である。

【0017】以下の化合物は、本発明で使用される触媒の例として挙げられる。スカンジウムトリフルオロメタンスルホナート、イットリウムトリフルオロメタンスルホナート、ランタニウムトリフルオロメタンスルホナート、プラセオジウムトリフルオロメタンスルホナート、ネオジウムトリフルオロメタンスルホナート、プロメチウムトリフルオロメタンスルホナート、サマリウムトリフルオロメタンスルホナート、ユーロピウムトリフルオロメタンスルホナート、ガドリニウムトリフルオロメタンスルホナート、テルビウムトリフルオロメタンスルホナート、ジスプロシウムトリフルオロメタンスルホナート、ホルミウムトリフルオロメタンスルホナート、エルビウムトリフルオロメタンスルホナート、ツリウムトリフルオロメタンスルホナート、イッテルビウムトリフルオロメタンスルホナート、ルテチウムトリフルオロメタンスルホナート、スカンジウム酢酸塩、イットリウム酢酸塩、ランタン酢酸塩、プラセオジウム酢酸塩、ネオジウム酢酸塩、プロメチウム酢酸塩、サマリウム酢酸塩、ユーロピウム酢酸塩、ガドリニウム酢酸塩、テルビウム酢酸塩、ジスプロシウム酢酸塩、ホルミウム酢酸塩、エルビウム酢酸塩、ツリウム酢酸塩、イッテルビウム酢酸塩、ルテチウム酢酸塩、スカンジウム2-エチルヘキサノエート、イットリウム2-エチルヘキサノエート、ランタン2-エチルヘキサノエート、プラセオジウム2-エチルヘキサノエート、ネオジウム2-エチルヘキサノエート、プロメチウム2-エチルヘキサノエート、サマリウム2-エチルヘキサノエート、ユーロピウム2-エチルヘキサノエート、ガドリニウム2-エチルヘキサノエート、テルビウム2-エチルヘキサノエート、ジスプロシウム2-エチルヘキサノエート、ホルミウム2-エチルヘキサノエート、エルビウム2-エチルヘキサノエート、ツリウム2-エチルヘキサノエート、イッテルビウム2-エチルヘキサノエート、ルテチウム2-エチルヘキサノエート、スカンジウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、イットリウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ランタニウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、プラセオジウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ネオジウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、プロメチウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、サマリウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5

-ヘプタタンジオナート)、ユーロピウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ガドリニウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、テルビウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ジスプロシウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ホルミウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、エルビウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、ツリウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)、イッテルビウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)またはルテチウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタタンジオナート)。

【0018】本発明で使用される触媒は、固体の形態で使用されても、または溶液(例えば、出発物質の一つに溶解した形態)で使用されてもよい。

【0019】本発明で使用される個々の触媒の使用のみならず、本発明で使用される2種以上の触媒の混合物を用いることも当然可能である。

【0020】本発明で使用される触媒および/またはそれらの混合物の濃度は、使用される出発物質の質量に対して、0.01ppm~10,000ppm、好ましくは0.1ppm~5000ppm、特に好ましくは1ppm~1000ppmである。

【0021】触媒の本発明の使用により、分子量500~5000の脂肪族オリゴカーボネートポリオール(調製のための、有機カーボネートと脂肪族ポリオールのエステル交換反応の反応温度は、40℃~250℃、好ましくは60℃~230℃、特に好ましくは80℃~210℃である)。

【0022】有機カーボネートとして、アリアル、アルキルまたはアルキレンカーボネートが使用でき、これらは調製が簡易で、しかも容易に入手可能であることが公知である(欧州特許出願公開第A-0534454号明細書、同第A-0599287号明細書、同第A-344552号明細書)。前記の例としては、炭酸ジフェニル(DPC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸ジエチル(DEC)、エチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0023】炭酸ジフェニル、炭酸ジメチルおよび炭酸ジエチルが好ましく使用される。炭酸ジフェニルおよび炭酸ジメチルが最も好ましく使用される。

【0024】触媒の本発明の使用により、脂肪族オリゴカーボネートポリオールの調製のための有機カーボネートのエステル交換反応のための反応パートナーとして、OH官能価2以上を有する(1級、2級または3級の)炭素数2~25の(直鎖、環式、分枝、非分枝、飽和または非飽和の)脂肪アルコールを使用してよい。

【0025】挙げられる例は、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチルヘキ

サンジオール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどである。

【0026】本発明によれば、ラクトンと、OH官能価2以上を有する（1級、2級または3級の）（直鎖、環式、分枝、非分枝、飽和または非飽和の）脂肪アルコールとの開環反応から得られるポリオールを使用することも可能であり、例えば、ε-カプロラクトンと1,6-ヘキサンジオールの付加物、またはε-カプロラクトンとトリメチロールプロパンの付加物、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0027】最後に、種々の前記ポリオールの混合物を出発物質として使用してもよい。

【0028】好ましいものとしては、OH官能価2以上を有し、脂肪族または脂環式の、分枝または非分枝の、1級または2級のポリオールが挙げられる。特に好ましいものとしては、OH官能価2以上を有し、脂肪族の、分枝または非分枝の1級ポリオールが挙げられる。

【0029】触媒の本発明の使用による有機カーボネートと脂肪族ポリオールの間のエステル交換反応は、10<sup>-3</sup>～10<sup>3</sup> barまでの大気圧下、減圧または高圧下で行われる。

【0030】

【実施例】実施例1

DMCと1-ヘキサノールの反応における、先行技術の触媒活量と比較した、本発明で用いられる触媒の触媒活量の決定

\*有機カーボネート（この場合、具体的には炭酸ジメチル）と脂肪族ポリオール（例えば、1,6-ヘキサンジオール）からの脂肪族オリゴカーボネートの調製において、好適なエステル交換触媒を事前に予備選択させるために、炭酸ジメチル（3.06 g）と1-ヘキサノール（6.94 g）のモル比1：2を20mL圧延線ガラス容器中で一定量（5.7×10<sup>-6</sup> モル）の触媒（表1参照）とそれぞれ混合し、ガス排出口を含む天然ゴムの隔壁(septum)で封入した。使用した触媒が室温で固体の凝固物であれば、初めに、出発物質のうちの1種に溶解した。反応混合物を80℃で6時間攪拌しながら加熱した。室温まで冷却した後、ガスクロマトグラフィーを用い、任意に質量分析による評価と関連付けて生成物スペクトルの分析を行った。用いたエステル交換反応触媒の活量の測定と考えられる反応生成物、すなわちメチルヘキシルカーボネートまたはジヘキシルカーボネートの含量を、各ガスクロマトグラフの積算評価により定量した。本発明で使用される触媒の活量の評価結果を、先行技術から公知の触媒（例えば、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ラウレート、チタンテトライソプロピラートまたは炭酸マグネシウムなど）と直接比較して、表1に示す。

【0031】表1中、本発明で使用される触媒の選択は例示目的である。

【0032】表 1

使用した触媒および反応生成物含量

【表1】

触媒 No.	触 媒	メチルヘキシルカーボ ネート含量 [表面積%]	ジヘキシルカーボネ ート含量 [表面積%]	含量合計 [表面積%]
1	触媒なし	4.0	0.1	4.1
2	ジブチル錫オキサライド	5.1	0.2	5.3
3	ジブチル錫ラウレート	3.4	0.1	3.5
4	チタンテトライソプロピラート	1.9	0.0	1.9
5	炭酸マグネシウム	2.1	0.1	2.2
6	スカンジウムトリフラート	0.7	0.0	0.7
7	イットリウムトリフラート	13.5	1.5	15.0
8	イットリウム2-エチルヘキサノエート	6.5	0.3	6.8
9	ランタニトリフラート	8.8	0.7	9.5
10	ランタン2-エチルヘキサノエート	4.5	0.1	4.6
11	セリウム(IV)トリフラート	5.4	0.2	5.6
12	プラセオジムトリフラート	10.9	1.0	11.9
13	プラセオジム(dpm) <sub>3</sub>	11.2	0.8	12.0
14	ネオジムトリフラート	11.2	1.1	12.3

【表2】

15	ネオジム (dpm) <sub>3</sub>	10.4	0.6	11.1
16	サマリウムトリフラート	12.9	1.5	14.4
17	サマリウム (dpm) <sub>3</sub>	20.4	3.5	23.9
18	ユーロビウムトリフラート	11.4	1.1	12.5
19	ユーロビウム (dpm) <sub>3</sub>	17.7	2.2	19.9
20	ガドリニウムトリフラート	12.5	1.3	13.8
21	ガドリニウム (dpm) <sub>3</sub>	20.6	3.4	24.0
22	テルビウムトリフラート	14.1	1.8	15.9
23	テルビウム (dpm) <sub>3</sub>	24.5	6.0	30.5
24	ジスプロシウムトリフラート	16.3	2.6	18.9
25	ジスプロシウム (dpm) <sub>3</sub>	26.0	8.0	34.0
26	ホルミウムトリフラート	17.0	2.9	19.9
27	ホルミウム (dpm) <sub>3</sub>	25.4	7.3	32.7
28	エルビウムトリフラート	14.8	2.0	16.8

【表3】

29	エルビウム (dpm) <sub>3</sub>	27.0	11.0	38.0
30	ツリウムトリフラート	15.9	2.4	18.3
31	ツリウム (dpm) <sub>3</sub>	25.8	7.7	33.5
32	イッテルビウムトリフラート	20.1	4.5	24.6
33	イッテルビウム (dpm) <sub>3</sub>	26.8	11.3	38.1
34	ルテチウムトリフラート	13.6	1.5	15.1

表中、「トリフラート」は、トリフルオロメタンスルホナートを表し、そして「(dpm)<sub>3</sub>」は、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)を表す。

【0033】表1の第5欄から分かるように、本発明で使用される触媒の活量は、先行技術から公知の触媒よりもかなり優れている。これは、特に、希土類金属、イットリウムまたはランタンの有機金属化合物、錯体および／または有機酸の塩（例えば、トリフルオロメタンスルホナート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)または2-エチルヘキサノエート)を使用した場合である。

#### 【0034】実施例2

対応する脂肪族オリゴカーボネートジオールの調製のためのDMCと1,6-ヘキサジオールの反応における、先行技術の触媒活量と比較した、本発明で使用される触媒活量の決定

有機カーボネート（この場合、例えば、炭酸ジメチル）と脂肪族ポリオール（この場合、例えば、1,6-ヘキサジオール）から脂肪族オリゴカーボネートの調製のための触媒活量を決定するために、炭酸ジメチル（4.15g）と1,6-ヘキサジオール（5.85g）を20mL圧延縁ガラス容器中で一定量（ $5.7 \times 10^{-6}$  モル）の触媒（表2参照）とそれぞれ混合し、ガス排出口を含む天然ゴムの隔\*

\* 壁で封入した。炭酸ジメチルと1,6-ヘキサジオールのモル比は、完全に転化すると、平均分子量2000の脂肪族オリゴカーボネートジオールが得られるように選択した。使用した触媒が室温で固体の凝固物であれば、まず、出発物質のうちの1種に溶解した。反応混合物を80℃で6時間攪拌しながら加熱した。室温まで冷却した後、ガスクロマトグラフィーを用い、任意に質量分析による評価と関連付けて生成物スペクトルの分析を行った。

【0035】用いたエステル交換反応触媒の活量の測定と考えられる所望の反応生成物（すなわち、モノエステル、オリゴカーボネートなど）の含量を、ガスクロマトグラフィーと質量分析により確認し、次いで、各ガスクロマトグラフィーの積算評価により定量した。本発明で使用される触媒の活量の評価結果を、先行技術から公知の触媒（例えば、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ラウレート、チタンテトライソプロピラートまたは炭酸マグネシウムなど）と直接比較して、表2に示す。

【0036】表2中、本発明で使用される触媒の選択は例示目的である。

【0037】表 2

使用した触媒および反応生成物含量

【表4】

11

12

触媒 No.	触 媒	反応生成物 [表面積%]
1	触媒なし	4.8
3	ジブチル錫ラウレート	3.3
4	チタンテトライソプロピラート	1.6
5	マグネシウムテトライソプロピラート	4.5
6	スランジウムトリフラート	1.3
7	イットリウムトリフラート	15.3
8	イットリウム2-エチルヘキサノエート	5.4
9	ランタントリフラート	12.2
10	ランタン2-エチルヘキサノエート	11.1
25	ジスプロシウム(dpm) <sub>3</sub>	18.6
27	ホルミウム(dpm) <sub>3</sub>	20.2
29	エルビウム(dpm) <sub>3</sub>	41.1
32	イッテルビウムトリフラート	46.3
33	イッテルビウム(dpm) <sub>3</sub>	29.5

表中、「トリフラート」は、トリフルオロメタンスルホ  
ナートを表し、そして「(dpm)<sub>3</sub>」は、トリス(2,2,  
6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)を表す。

【0038】上記結果は、本発明で使用される触媒の活  
量が、先行技術から公知のものよりもかなり優れている  
ことを明らかに示している。これは、特に、希土類、イ  
ットリウムまたはランタンの有機金属化合物、錯体およ  
び/または有機酸の塩(例えば、トリフルオロメタンス  
ルホナート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタ  
ンジオナート)または2-エチルヘキサノエート)を使用 \*

\*する場合である。

【0039】

【発明の効果】従って、本発明で使用される触媒を用い  
ることにより、有機カーボネート、特にアルキルカーボ  
ネートと、OH官能価2以上の脂肪族ポリオールとのエ  
ステル交換反応によって脂肪族オリゴカーボネートポリ  
オールを調製する際の前記不利益(例えば、望ましくな  
い副反応を導く高い反応温度や長い容器占有時間)を回  
避することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 クリストフ・ギュルトラー  
ドイツ連邦共和国50676ケルン、マウリテ  
ィウスヴァル23番  
(72)発明者 イェルク・ティラク  
ドイツ連邦共和国51427ベルギッシュ・グ  
ラートバッハ、ルストハイデ13番

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB05 AC04 AD10 AE01  
AE11 BA02 BA03 BA04 BA05  
BA09 BB13A HC04A JA201  
JB171 JC371 JF261 JF271  
JF281 KD02 KE02